

Физико-химическая модель процесса восстановления окисленных никельсодержащих отходов

Технический прогресс обусловлен огромным техногенным воздействием на окружающую среду отходов, образованных в различных отраслях промышленности. Харьковский регион является одним из наиболее развитых промышленных комплексов Украины, поэтому проблема утилизации отходов является здесь весьма актуальной. На предприятиях машиностроительного комплекса распространенным методом обработки деталей из сложнолегированных сталей и сплавов является электроэрозионная обработка. Проведение технологических процессов с использованием электроэрозионной обработки неизбежно приводит к образованию отходов (продуктов эрозии), содержащих значительное количество легирующих элементов. Продукты эрозии накапливаются на предприятиях и загрязняют территорию.

Представляло интерес изучить, в частности, никельсодержащие отходы электроэрозионной обработки деталей [1, 2]. Переработка данных отходов является весьма актуальной задачей, так как это позволит осуществить возврат ценных элементов в производство и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Детальное изучение продуктов эрозии было проведено с помощью электронно-микроскопического, рентгенофазового, петрографического и дифференциально-термического анализов. Определено, что основными составляющими продуктов эрозии являются оксиды NiO , CoO , Cr_2O_3 , FeO , MoO_2 , WO_2 , TiO_2 и твердые растворы металлов, а также небольшое количество карбидов. Фазовый состав продуктов эрозии показал соотношение металлической и оксидной фазы, как 83 и 17% соответственно. Так как основная задача переработки состоит в наиболее полном восстановлении оксидов металлов, содержащихся в продуктах эрозии, был предложен процесс восстановления (восстановитель – твердый углерод) отходов. Оптимальные параметры процесса восстановления были установлены на основании дробного факторного эксперимента [1, 3]. В качестве факторов выбраны: температура, время, количество восстановителя и толщина слоя.

Теоретическими расчетами и кинетическими исследованиями подтверждена последовательность восстановления оксидной части отходов и определено, что ведущую роль в процессе восстановления играет углерод и карбид железа, что предполагает возможность восстановления оксидов отходов непосредственно в расплаве чугуна.

Для определения предпочтительности протекания восстановительных реакций, были рассчитаны значения изменения свободной энергии Гиббса для стандартных условий (чистые вещества). Термодинамическая вероятность протекания основных реакций при восстановлении продуктов эрозии традиционными восстановителями (оксид углерода, водород и твердый углерод) показала, что вероятность восстановления указанных оксидов металлов, газами меньше, чем твердым углеродом. Рассмотрение углеродотермического процесса восстановления показало, что процесс восстановления оксидов металлов, содержащихся во вторичных материалах, твердым углеродом протекает с образованием чистых металлов и карбидов металлов [2].

Наряду с термодинамическим анализом, в котором большее внимание уделяется равновесному состоянию системы, был рассмотрен кинетический характер процесса восстановления продуктов эрозии. Исследование кинетики восстановления оксидов, находящихся в отходах электроэрозионной обработки никелевых сплавов, твердым углеродом представляет интерес, как для разработки физико-химической модели процесса, так и для анализа механизма процесса. Экспериментальные исследования кинетических закономерностей процессов восстановления оксидов позволят рассмотреть скоростные возможности этих реакций.

Исходные шихтовые материалы восстанавливали в изотермических условиях при температурах 1620-1770К. Эксперименты проводили в алундовых тиглях на установке с автоматической записью потери веса образцов. Для проведения эксперимента получения комплексной лигатуры из окисленных продуктов эрозии было выбрано количество углерода 5% от массы шихты. Температура выдержки составляла 1620, 1670, 1720 и 1770К. Также был проведен эксперимент при температуре 1770К без восстановителя. Время выдержки варьировалось от 10 до 60 минут с шагом в 10 минут.

Восстановление окисленных отходов твердым углеродом происходит с образованием, как чистых металлов, так и карбидов таких элементов, как хром, вольфрам, железо. Кинетические зависимости, представленные на рис.1, показывают выход восстановленного металла сложного химического состава из окисленной и металлической фаз продуктов эрозии.

Кинетические кривые имеют практически прямолинейную зависимость. Значительный выход лигатуры (до 70%) достигается уже при продолжительности выдержки 20-30 минут. Влияние температурного фактора также носит прямолинейный характер, что можно наблюдать в опытах с использованием восстановителя. Из рис. 1 видно, что количество восстановленной лигатуры увеличивается, как в зависимости от времени, так и в зависимости от температуры. Однако, в опыте без использования

восстановителя количество восстановленной лигатуры даже при температуре 1770К и времени выдержки 60 минут ниже, чем во всех предыдущих опытах.

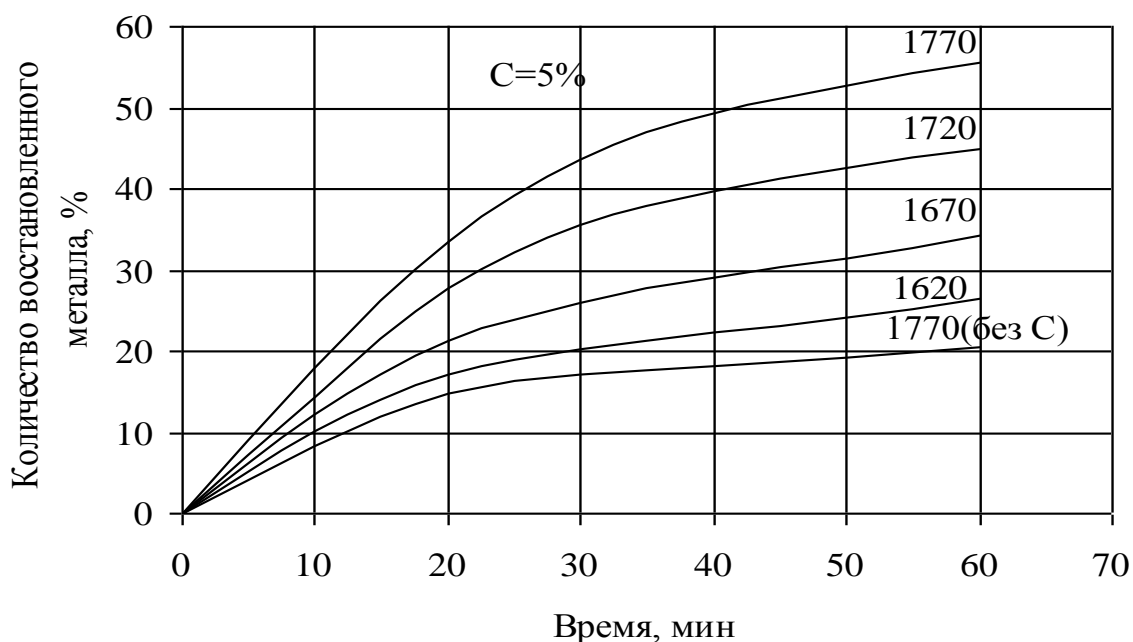


Рис.1. Зависимость количества восстановленного металла в зависимости от времени.

Полученный экспериментальный материал о восстановлении твердым углеродом оксидов средней прочности согласуется с общеизвестными представлениями о двухзвенной схеме механизма углеродотермического восстановления, включающей восстановление оксидов газообразным оксидом углерода и регенерацию CO за счет взаимодействия CO_2 с углеродом [4, 5]. Одновременно с основным механизмом, в данном случае по биреакционной схеме идет восстановление оксидов никеля, кобальта, реализуются и другие, например восстановление Fe_2O_3 протекает путем непосредственного взаимодействия твердых фаз.

Для более полного представления о процессе восстановления окисленных отходов был выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА). Были проведены эксперименты в восстановительных условиях, в качестве восстановителя использовали графит в количестве 5% от массы шихты, и без восстановителя, проба состояла только из окисленных отходов. Выявлены и определены экзо- и эндотермические эффекты процессов. Кривые ДТА приведены на рис.2, 3, где линии ДТА – линии дифференциального термического анализа, TG – линия изменения веса образцов.

Эксперименты проводили на дериватографе Q-1500D Нагрев окисленных отходов электроэрозионной обработки жаропрочных сплавов на основе никеля проводили до 1700К.

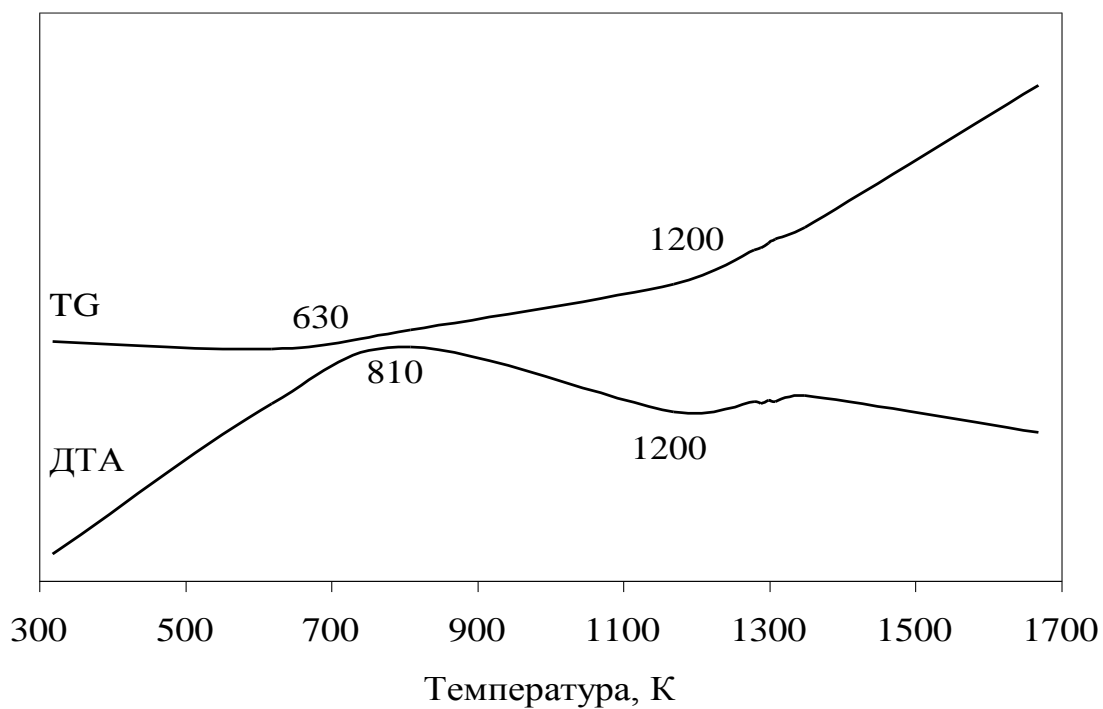


Рис. 2. Дериватограмма восстановления окисленных отходов графитом.

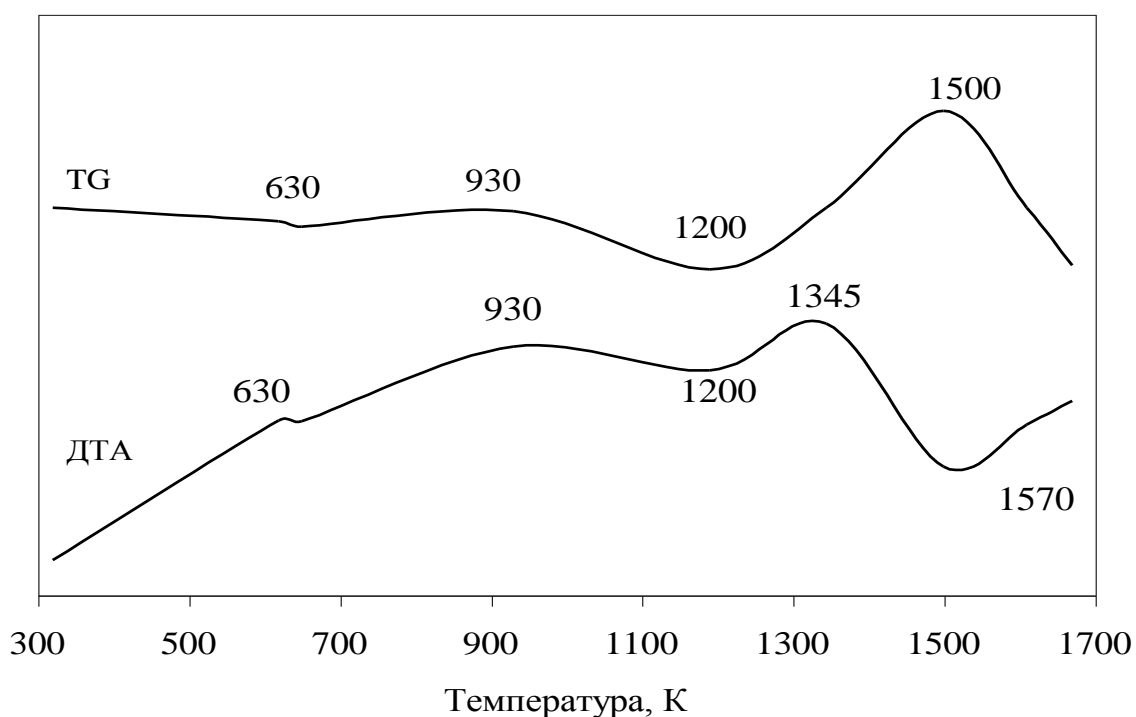


Рис. 3. Дериватограмма выдержки окисленных отходов.

Во всех экспериментах после начала нагрева от комнатной температуры до 630K происходит незначительное уменьшение массы образца, которое объясняется удалением влаги (первый эндотермический эффект). Затем на экспериментах с графитом до

температуры 870-940K происходило небольшое увеличение массы. После этого наблюдали экзотермический тепловой эффект, что может быть восстановлением NiO за счет оксида углерода. На опыте без восстановителя такой эффект отсутствовал. В то же время увеличение массы образца происходит более интенсивно. Это увеличение массы объясняется процессом доокисления отходов. В случае экспериментов с графитом его темп замедляется за счет окисления углерода. Далее в этих экспериментах до 1200K наблюдали снижение массы пробы, что подтверждает эффект восстановления NiO. В эксперименте без восстановителя в этом температурном интервале продолжается увеличение массы. Вследствие того, что следующие зарегистрированные тепловые эффекты совпадают во всех экспериментах, то можно сделать вывод, что они не связаны с восстановительными процессами.

При температуре 1350K зафиксирована остановка в снижении массы образцов в восстановительных условиях. Этот эффект связан с изменением механизма восстановления окисленных отходов за счет образования карбидов хрома и молибдена. Образование карбидов хрома при 1320K зафиксировано и в работе [6]. Дальнейшее снижение массы проб до температуры их оплавления начиналось с 1500K. Это явление можно объяснить восстановлением оксида железа и молибдена. Эксперимент завершали при плавлении смеси в интервале температур 1520-1620K.

Таким образом, подтверждена эффективность термической обработки твердых окисленных отходов в восстановительных условиях. При этом протекают процессы удаления влаги и восстановления отходов.

Анализ термодинамического сродства реакций восстановления окисленных отходов газами и твердым углеродом и сродства металла к углероду, рассмотренный в работах [2, 3], характеризует взаимодействие чистых веществ. Реальное состояние металлических и оксидных фаз продуктов электроэрозионной обработки отличается от стандартного состояния чистого вещества. Рентгенофазовый анализ указывает на образование твердых растворов в металлической фазе, поэтому в дальнейшем для описания модели физико-химических взаимодействий при восстановительных процессах продуктов эрозии была использована программа Терра [7]. Универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем в программе основан на принципе максимума энтропии. Это дает возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния фундаментальными законами термодинамики. Описание системы требует сведения о содержании образующих ее химических элементов. Используется справочная база данных по свойствам индивидуальных веществ для расчета состава фаз и характеристик равновесия. В основе базы лежат термодинамические,

теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ.

Исходные данные состояли из элементарного состава рассматриваемой термодинамической системы и параметров, определяющих условие ее равновесия. Были использованы также списки индивидуальных веществ, устанавливающих состав конденсированных растворов, термодинамические свойства индивидуальных веществ, образующихся в равновесных условиях. Индивидуальные вещества, находящиеся в конденсированном состоянии (твердом и жидком), возможно записать в виде отдельных несмешивающихся фаз или включить в состав одного или двух возможных конденсированных растворов. Учитывая фазовый анализ структурных составляющих металла и шлака, в расчете в качестве возможных компонентов задавали два исходных рабочих тела:

1. Оксиды металлов (NiO , CoO , Cr_2O_3 , FeO , MoO_2 , WO_2 , TiO_2) и углерод;
2. Оксиды металлов (NiO , CoO , Cr_2O_3 , FeO , MoO_2 , WO_2 , TiO_2), металлическая фаза (Ni , Co , Cr , Fe , Mo , W , Ti) и углерод.

На рис.4, 5 показаны результаты расчета для первого расчетного тела: оксидов металлов и углерода при температурах до 2000K.

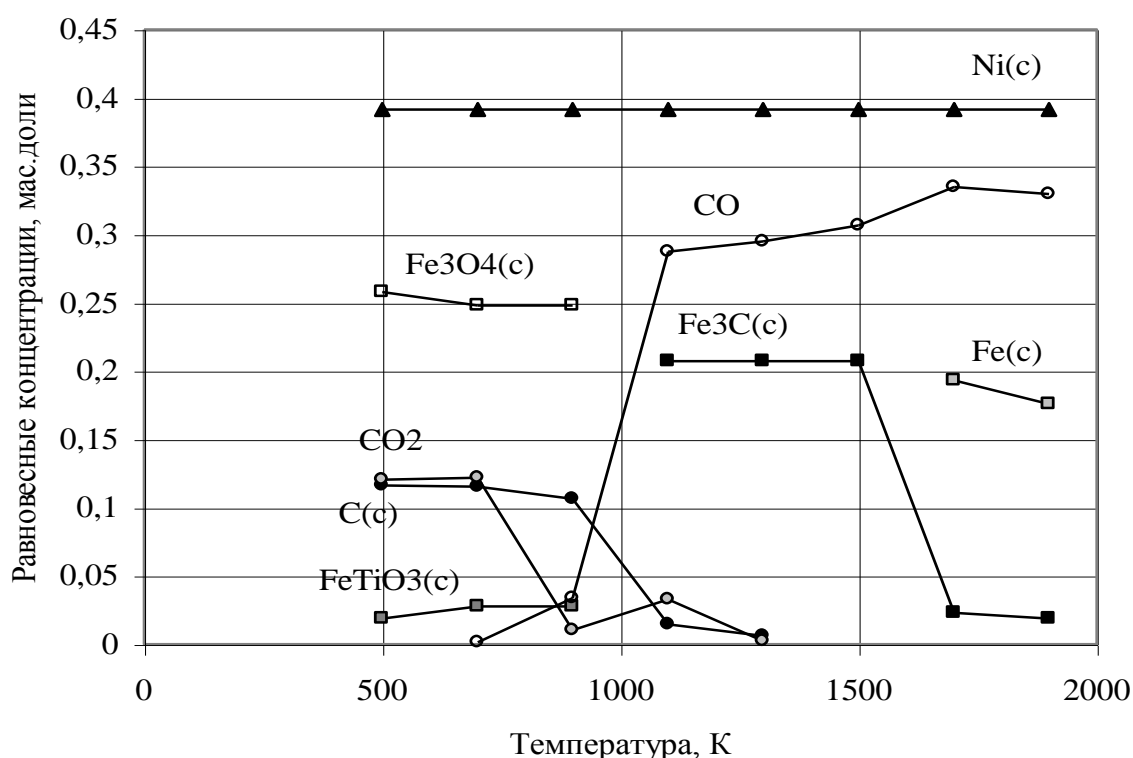


Рис.4. Зависимость равновесных концентраций веществ образующихся при восстановлении продуктов эрозии от температуры (для никеля и железа).

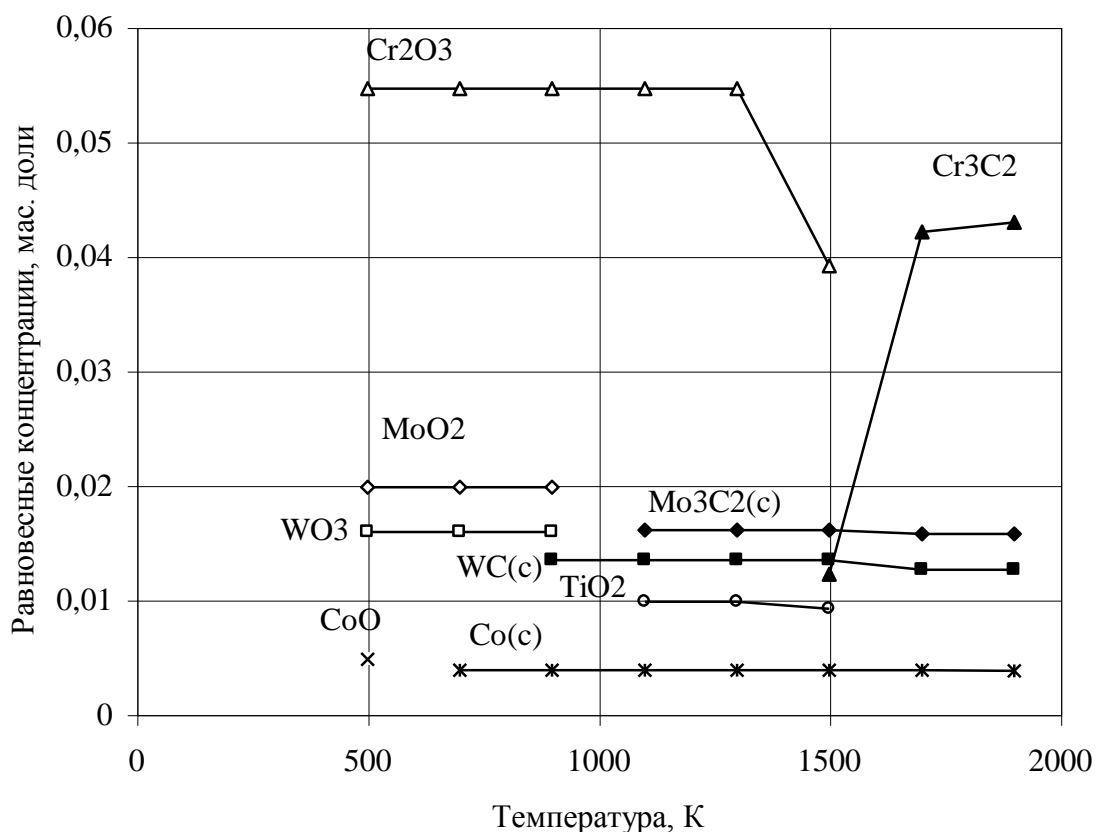


Рис.5. Зависимость равновесных концентраций веществ образующихся при восстановлении продуктов эрозии от температуры (для хрома, вольфрама, молибдена и титана).

Из рис.4 видно, что уже при температуре 500К полностью восстанавливается и переходит в металлическую фазу никель. При температурах около 900К содержание Fe_3O_4 в шлаковой фазе начинает уменьшаться в связи с восстановлением его до FeO , примерно при 1100К фиксируется появление Fe_3C . Углерод расходуется на процесс восстановления, в составе газовой фазы CO_2 практически снижается до 0 при температуре 900К и успешно развивается реакция Белла с продуцированием больших количеств газа CO , темп роста которого замедляется и совпадает с началом появления карбида железа Fe_3C . Появление металлического железа сопряжено с полным расходом карбида железа при температуре 1700К.

Восстановление Cr_2O_3 из оксидов, как видно на рис.5, возможно при температуре выше 1300К, процесс сопровождается образованием карбида железа Cr_3C_2 . Оксид молибдена MoO_2 также восстанавливается до карбида Mo_3C_2 , а оксиды кобальта и вольфрама в металлическую фазу переходят в виде металла, количества которых невелики, образующиеся при температуре 900К карбид вольфрама WC в дальнейшем исчезает (расходуется на восстановление WO_2).

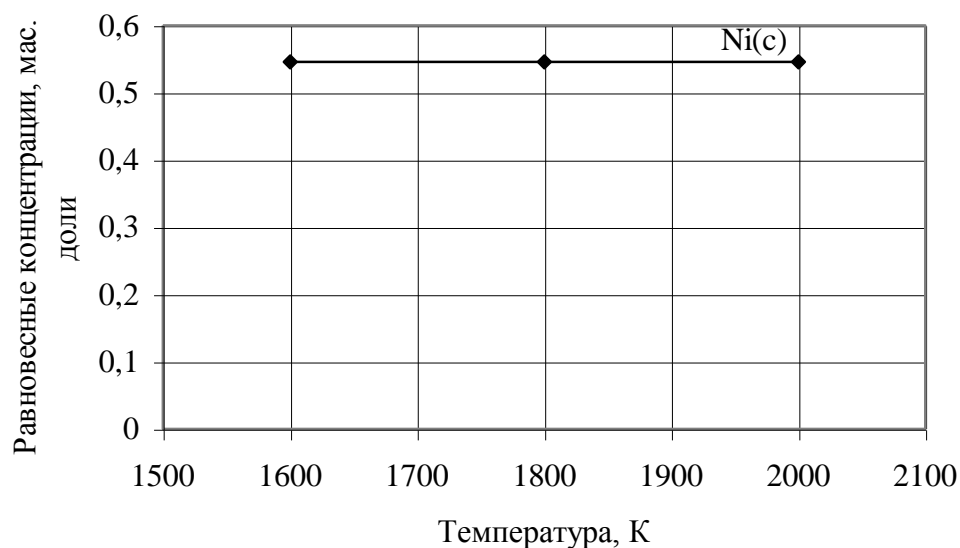
Таким образом, при восстановлении только оксидной части продуктов эрозии в составе восстановленного металла в основном содержатся никель и железо с небольшими примесями карбидов Cr, W, Mo.

Ввиду дефицита никеля в Украине и необходимости использовать образующиеся ценные отходы машиностроительной промышленности этот вид отходов представляет определенный интерес для получения легирующих материалов. Однако, как показали петрографические исследования, продукты эрозии представляют собой комплексный материал, состоящий из металлической фазы определенного состава, которая окружена и рассредоточена в шлаковой фазе.

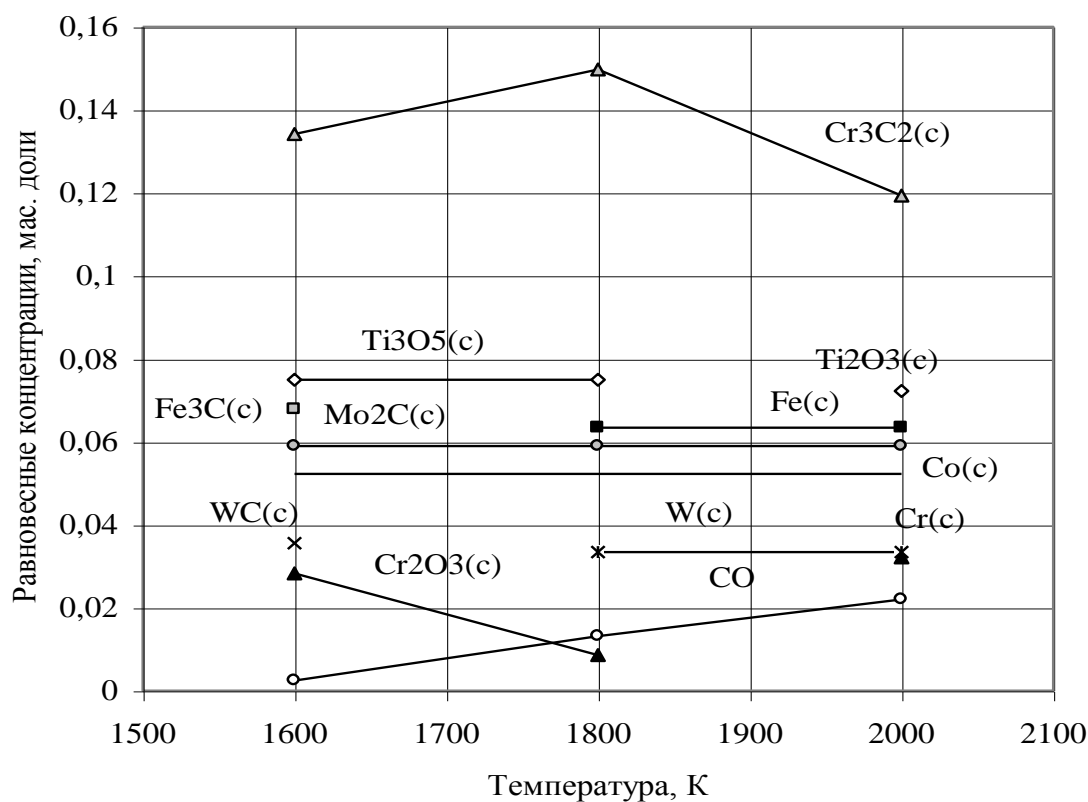
На втором этапе термодинамического моделирования в качестве исходных рабочих тел использовали оксидную и металлическую фазы и вводили углерод. Результаты расчетов для второго расчетного тела: оксиды металлов, металлическая фаза и углерод представлены на рис.6. Присутствие металлической фазы несколько изменяет картину физико-химических взаимодействий. Присутствие исходной металлической фазы, в которой растворяются восстановленные элементы, облегчает термодинамические условия восстановления.

Доля никеля в металлической фазе возрастает за счет суммирования исходного металла и восстановленного никеля. Присутствие в шихте углерода и карбидов металлов интенсифицирует процесс восстановления и образования в металлической фазе более высоких концентраций Cr, W, Co, Fe. Хром находится в значительных количествах Cr_3C_2 , появление металлического железа совпадает с уменьшением карбида железа. Шлаковая фаза состоит из Cr_2O_3 и оксидов титана. Таким образом, совместное восстановление углеродом оксидной части продуктов эрозии в присутствии металлической составляющей, приводит к образованию металлической фазы богатой никелем, хромом, растворенных в железе. Такой металл может быть использован в качестве комплексной легирующей добавки.

Опытно-промышленные испытания по применению полученной комплексной легирующей добавки были проведены на Купянском литейном заводе. Плавка чугуна осуществлялась в индукционной печи ИСТ-0,16. Микролегирование чугуна проводили с помощью полученной легирующей добавки. Это позволило произвести полную замену ферроникеля и частично - феррохрома. Введение комплексной лигатуры привело к изменению формы графита: графит стал более тонкопластинчатым и более равномерно распределенным по металлической матрице. Длина пластин практически не изменилась. На металлическую матрицу введение комплексной присадки практически не сказалось [2].



а)



б)

Рис.6. Зависимость равновесных концентраций оксидной и металлической фаз, образующихся при восстановлении оксидной части продуктов эрозии, от температуры (а – для никеля, б – для остальных элементов).

После замены ферроникеля и частичной замены феррохрома на полученную лигатуру, при плавке чугуна марки СЧ20, был получен чугун со структурой подобной

базовому чугуно с улучшенными механическими свойствами: предел прочности на растяжение и твердость увеличены на 12,5% на 5% соответственно.

Таким образом, переработка отходов электроэрозионной обработки никелевых сплавов позволит получить новую комплексную добавку для легирования чугунов и сталей, а также исключить складирование отходов на территориях предприятий.

Литература

1. Демин Д.А., Горбенко В.В., Винник И.А. Оптимизация процесса восстановления продуктов эрозии, полученных после электроэрозионной обработки никелевых сплавов// Процессы литья. № 3, 2001, с.85-90.
2. Винник И.А. Лабораторные исследования и практическая апробация технологии изготовления и применения бескремниевых лигатур из отходов электроэрозионной обработки деталей. Восточно – Европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2004 - №4.- с36-39.
3. Горбенко В.В., Винник И.А. Получение комплексных легирующих добавок из никельсодержащих отходов после электроэрозионной обработки деталей. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Проблемы механики горно-металлургического комплекса » -Днепропетровск. – 2002. –с.106-109.
4. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов/ Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. - М.: Металлургия. 1989.- 392с.
5. Теория металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов/ Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. - М.: Металлургия. 1986.- 463с.
6. Ping Ma, Bo Lindblom, Bo Bjorkman “Laboratory Investigations on Treatment of Stainless Steel Pickling Sludge by Using Smelting Reduction” //TMS Fall 2002 Extraction and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects”, 16-20 June 2002, Lulea, Sweeden. – Vol.2. – PP.159-168.
7. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов./Синярев Г.Б., Ватотын Н.А., Трусев Б.Г., Моисеев Г.К. М.: Наука, 1982. – 264с.